

ORIGINAL PATENT INCOMPLETE OR BAD:

COUNTRY: ~~7~~ <sup>26</sup> DOC NUMBER: ~~345913~~ KIND: ~~A~~

~~X~~ MISSING FRONTPAGE  
--- NO DRAWINGS  
--- MISSING PAGE(S)  
--- BAD ORIGINAL  
--- DIVERSE  
-----

## PRODUCTION METHOD OF HIGHLY REACTIVE CALCIUM SORBENTS AND DEVICE FOR PRODUCTION OF HIGHLY REACTIVE CALCIUM SORBENTS

Subject of the invention is the production method of highly reactive calcium sorbents and device for production of highly reactive calcium sorbents. Highly reactive calcium sorbents are intended for removing sulfur compounds from stream of hot exhaust gases, produced during combustion of coal fuels, especially in fluidized-bed or powdered-fuel furnaces, where the dry desulfurization is used.

There are known modified calcium sorbents, intended for cleaning of exhaust gases, produced by method of chemical modification. Known are also devices for obtaining sorbents by method of chemical modification.

From the patent P-324664 description there is known a method of obtaining modified calcium sorbents for reduction of sulfur compounds and devices for obtaining modified calcium sorbents, for reduction of sulfur compounds.

Method of production of modified calcium sorbents for reduction of sulfur compounds is based on intensive mixing of ashes, coming from combustion of coal fuels especially fly-ashes from fluidized-bed or powdered-fuel furnaces, with de-agglomerated calcium compounds, especially  $\text{CaCO}_3$ , beneficially soft burned and/or  $\text{Ca(OH)}_2$  and /or  $\text{CaCO}_3$  in proportions giving max 40%  $\text{CaO}$  by weight, beneficially 30% by weight, with the controlled dosage of water in the amount of 10-30% by weight, with the initial hydration, de-agglomeration of particles to 30  $\mu\text{m}$ , beneficially 20  $\mu\text{m}$ , homogenization with disintegration, activation and creation of calcium, silicon, aluminum and water compounds, then next less intensive mixing at the temperature below 110  $^{\circ}\text{C}$ , beneficially at 80  $^{\circ}\text{C}$ , during 1 hour, beneficially during 20-30 minutes, appropriate for processes of hydration, reaction of calcium, silicon and aluminum with creation especially  $\text{Ca(OH)}_2$  and etthryngit  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and covering ash particles with particles of compounds dosaged and produced in the process.

Devices for obtaining modified calcium sorbents consist of dosage container, which is permanently dosing combustion products, containers dosing alkaline compounds with aeration elements and dosing equipment, connected with the reactor, with the circulation fluidal layer, which consists of vertical column, where the lower, narrower part is closed by grate, with supply of water, fluidization gas and input of loose material from the reverse

system, output to separating device in the upper, wider part, separating device and reversing system for loose material with siphon device or the set of high and low speed mixers, and further on the container of loose material with output of ready sorbent.

Goal of the invention is obtaining the cheap calcium sorbent, with high performance in desulfurization of exhaust gases in fluidized-bed and powdered-fuel furnaces, where the dry desulfurization is used and design of device for obtaining such calcium sorbent.

This goal has been reached by method according to the invention, based on modification of calcium sorbents through mechanical activation in the especially designed activation device.

The production method of highly reactive sorbents, obtained from de-agglomerated calcium carbonate and/or fly-ashes, is characterized in that the de-agglomerated calcium carbonate with particles size below 150  $\mu\text{m}$ , beneficially 30  $\mu\text{m}$  and the content at least 92% by weight of pure  $\text{CaCO}_3$ , is mechanically processed through free particles collisions, at the speed at least 8 m/sec.

The variation of production method of highly reactive calcium sorbents, obtained from de-agglomerated calcium sorbent and/or fly-ashes, is characterized in that to de-agglomerated calcium carbonate with particles size below 150  $\mu\text{m}$ , beneficially 30  $\mu\text{m}$  and the content at least 92% by weight of pure  $\text{CaCO}_3$ , fly-ashes coming from combustion of coal fuels, especially in fluidized-bed and powdered-fuel furnaces, where dry desulfurization is used, are being added, which consist of 4 up to 40% by weight  $\text{CaO}$ , 25 up to 45%  $\text{SiO}_2$  by weight and 3 up to 37%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by weight, at the same time content of calcium carbonate in the mixture with fly-ashes is 20-60% by weight, beneficially 40%, and such mixture of calcium carbonate and fly-ashes is being mechanically de-agglomerated and activated through free particles collisions, at the speed at least 8 m/sec.

The next variation of production method of highly reactive calcium sorbents, obtained from de-agglomerated calcium carbonate and/or fly-ashes is characterized in that the fly-ashes coming from combustion of coal fuels, especially in fluidized-bed and powdered-fuel furnaces, where dry desulfurization is used, containing 4 up-to 40% by weight of  $\text{CaO}$ , 25 up to 45% by weight of  $\text{SiO}_2$ , 3 up to 37% by weight of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , is being mechanically de-agglomerated and activated through free particles collisions, at the speed at least 8 m/sec.

Thanks to method according to invention, large quantities of ultra-fine calcium carbonate (below 150  $\mu\text{m}$ ) will be disposed. Moreover the possibility of mixing according to invention of ultra-fine calcium carbonate with fly-ashes and mechanical activation of this mixture, as well as mechanical activation of fly-ashes itself, gives the perspective of

utilization and content homogenizing of fly-ashes, which is very important in industrial use and supports the environment protection.

Calcium carbonate and/or fly-ashes, according to the invention, are being mechanically activated, what results in increase of characteristic surface of material activated. Beside the surface increase, mechanical activation removes absorbed pollutants, in fact making able the existing surface to react with compounds which could be intentionally introduced. This way, effective use of sorbent surface is possible.

During mechanical activation, local irregularities of stress in particles can occur, as result for example of form and size irregularities of material being mechanically activated. The result could be creation of new micro-breaks, dislocations, lattice defects as well as propagation of existing breaks and further de-agglomeration development. Form and size irregularities of material being activated, can support creation of local stress irregularities. In mechanical activation a significant role is being played by occurrence of structural defects in grinded materials as well as occurrence of impurities and pollutants, which activate the process of de-agglomeration.

Introduction of fly-ashes to calcium carbonate and activation of such mixture results in purifying intensification of already existing surfaces and creation of new ones through grinding. Fly-ashes contain silica compounds, which have a high hardness indicator, for  $\text{SiO}_2$   $k=7$ . Silica is then additional grinder in mechanical activation.

During process of mechanical activation, mixtures of calcium carbonate with fly-ashes can be settled on particles of fly-ashes, what counteracts the creation of agglomerates and calcium-silica compounds of much higher reactivity can be created.

Device for production of highly reactive sorbents, according to the invention, is characterized in that the cylinder part of container in the top has the cover, with the dielectric layer inside. In cylinder part of container, process chamber is located, which is fixed to supports and has cylindrical shape. The process chamber has on top the cover, with the truncated cone shape, with the opening on top and at the bottom, inside chamber is equipped with circumferential ring. Cover of process chamber is removable. In the upper part process chamber is equipped with the ring, with circumferentially located holes and in lower part it has the bottom. The bottom of process chamber has the central hole and a series of circumferential holes. Process chamber is also equipped with inlet pipe, connected to the feeder, where at the end the disc and rotor are located. Inlet pipe and rotor are located coaxially. Rotor consists of support disc, to which groups of blades are radially fixed. Blades are at the ends equipped with beaters, which have the shape of plates. Support disc is

connected with the shaft, rotating in the vertical axle of container, driven by motor. Below the process chamber, the shaft is protected by the cover against particles of calcium carbonate and/or fly-ashes coming out from process chamber. In the bottom of process chamber and holes of chamber ring, percussive rods are fixed. Percussive rods are located at defined distance to circumferential cover and are pressed at the top by cover ring. Between inner wall of the container and outside wall of process chamber, there are steel straps, located circumferentially and hanging down from supports.

Mechanical activation in device, according to the invention, is the physical process without chemicals being required. Process of preparation of calcium sorbent by mechanical activation does not require chemicals, for which long and expensive researches of effect on sorbent are necessary, what is the advantage of the technology according to invention.

Rotor of the device, according to invention, is giving to dense aerosol of activated particles, through free collisions, energy necessary for creation of lattice defects in multi-layer cover of sorbents, de-agglomeration of bigger sorbent particles and also spheroidizing ash particles. In result of activation, on the surface of defected particles static charges are created, causing separation of active material from raw material, what gives high effectivity of activation process and high quality of activated material.

Device according to invention has high capacity and efficiency and works reliably. Reliable is removal of activated particles of calcium sorbent from process chamber thanks to the fact, that the chamber is open on the top and there are holes at the bottom. There is no wear of percussive rods and blades with beaters, because they are made of abrasion resistant materials. Dielectric layer of inner side of container cover, located above the process chamber, prevents settlement of calcium sorbent particles with excessive static charge and falling down to process chamber. Rotor blades make possible correct transportation of calcium carbon and/or fly-ashes feeded to process chamber and eliminate possibility of throwing out the content of process chamber through the hole in the bottom, before the de-agglomeration process and activation of calcium sorbent.

Device according to invention provides cheap, highly efficient calcium sorbents, which warrant high efficiency, from the environment protection point of view, of desulfurization of exhaust gases, created during combustion of coal fuels, especially in fluidized-bed and powdered-fuel furnaces, where dry desulfurization is used.

Invention subject is presented on the Fig. 1, where longitudinal section is shown, on Fig. 2 – half section of process chamber, Fig. 3 – detail of percussive rods fixing in upper part of process chamber.

Device for production of highly reactive calcium sorbents, consists of container 1 equipped with the feeder 2, outlet part 3 and process chamber 4. Container 1 has on top the cover 5. In cylindrical part of container 1, there is the process chamber 4, fixed on supports 6. On top of process chamber 4 is removable cover 23, which has a shape of truncated cone and has inside on the base the ring 24. Process chamber 4 is in upper part equipped with the ring 19, with circumferentially located holes and has central hole 7 in the bottom and a series of circumferential holes 22. Process chamber 4 has coaxial inlet pipe 8, equipped at bottom with disc 9 and rotor 10. Rotor 10 consists of support disc 11, where radially groups of blades 12 are fixed. Blades 12 are equipped at ends with beaters 13. Support disc 11 is connected with the shaft 14, rotating in vertical axle of container 1, driven by motor 15 and driving the rotor 10. Below the process chamber 4, the shaft 14 is protected by cover 16 against particles of calcium carbonate and/or fly-ashes, coming out from process chamber 4. In the bottom of process chamber 4 and holes of ring 19, percussive rods 18 are fixed. Percussive rods 18 are located at defined distance to circumferential cover 17 and pressed from top by ring 24 of cover 23. Between inner wall of the container 1 and outside wall of process chamber 4, there are steel straps 21, located circumferentially and hanging down from supports 20.

Charge in form of calcium carbonate and/or fly-ashes coming from combustion of coal fuels, especially in fluidized-bed and powdered-fuel furnaces, where dry desulfurization is used, is introduced by feeder 2 through inlet pipe 8, on the rotating, with defined speed, rotor 10. Particles of charge are being transported by blades 12 with beaters 13 in direction of percussive rods 18, colliding with them at the speed at least 8 m/sec. In result, particles of charge disintegrate and there are defects on surface introduced, what leads to creation of static charges. Because of reaction between same-sign charges, particles move to opposite directions, leaving the process chamber 4. Fine de-agglomerated particles move up, settling on cylindrical part of container 1 and steel straps 21, where excessive static charge is lost and fall down do conic part of container 1. Bigger, de-agglomerated particles of charge fall down to conic part of container 1 through circumferential holes 22 in bottom of process chamber 4. Active calcium sorbent accumulated in conic part of container 1 has sorption capacities, used by removal of sulfur oxides from exhaust gases, coming from combustion of coal fuels in fluidized-bed and powdered-fuel furnaces, where dry desulfurization is used.

Below examples of calcium sorbents are presented, obtained according to invention. Reactivity rate of these sorbents was established on base reactivity indicator RI.

Example 1.

Fine grinded calcium carbonate coming from grinding facility of Power Station Turów, containing 95,6% by weight of  $\text{CaCO}_3$  and having particles of size below 150  $\mu\text{m}$  was introduced do device according the invention, where it was mechanically de-agglomerated and activated through free collisions at the speed 8 m/sec.

As result of above described mechanical activation in device according to invention, calcium sorbent was obtained, whose reactivity indicator is  $\text{RI}=2,21$  and can be classified as extraordinary sorbent ( $\text{RI} < 2,5$ ).

#### Example 2.

Content of ashes from fluidized-bed furnace:

$\text{SiO}_2$	39% by weight
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21% by weight
$\text{CaO}$	15% by weight
Other chemical compounds	25% by weight

To fly-ashes as above, 40% by weight of calcium carbonate from grinding facility of power station Turów was added, which had 95,6% by weight of  $\text{CaCO}_3$  and particles of size below 150  $\mu\text{m}$  and such mixture was introduced to device according to invention, where mechanical de-agglomeration and activation through free collisions at the speed 8 m/sec was carried out.

As result of mechanical activation, described above, and in device according to invention, calcium sorbent was obtained, whose reactivity indicator was  $\text{RI} = 1,86$  and can be classified as extraordinary sorbent ( $\text{RI} < 2,5$ ).

Thanks to method and device for production of highly reactive calcium sorbents through mechanical activation of fine size calcium carbonate, mixtures of ashes and calcium carbonate as well as fly-ashes, cheap calcium sorbents are obtained, which have high reactivity indicators  $\text{RI}$ , what locates them in extraordinary sorbents class, where  $\text{RI}$  indicator is below 2,5. The best reactivity indicators have calcium sorbents produced from the mixture of fly-ashes with calcium carbonate. Reactivity indicators of these sorbents, depending on participation of calcium carbonate have values below 2,0. Optimum results are obtained especially with the calcium sorbent with 40% by weight of calcium carbonate in mixture fly-ashes and calcium carbonate. Reactivity indicator of such calcium sorbent is  $\text{RI} = 1,86$ .

## Patent claims

1. Method for production of highly reactive calcium sorbents, obtained from fine sized calcium carbonate and/or fly-ashes, characterized in that the calcium carbonate with grains below 150  $\mu\text{m}$ , beneficially 30  $\mu\text{m}$  and content at least 92% by weight of pure  $\text{CaCO}_3$  is being mechanically de-agglomerated and activated through free particles collisions at the speed at least 8 m/sec.
2. Method for production of highly reactive calcium sorbents, obtained from calcium carbonate and/or fly-ashes, characterized in that to the calcium carbonate with grains below 150  $\mu\text{m}$ , beneficially 30  $\mu\text{m}$  and content at least 92% by weight of pure  $\text{CaCO}_3$  fly-ashes are added, coming from combustion of coal fuels, especially in fluidized-bed and/or powdered fuel furnaces, where dry desulfurization is used, containing 4 up to 40% by weight of  $\text{CaO}$ , 25 up to 45% by weight of  $\text{SiO}_2$ , 3 up to 37% by weight of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , where at the same time content of calcium carbonate in mixture with fly-ashes is 20-60% by weight, beneficially 40% by weight, and mechanically de-agglomerated and activated through free particles collisions at the speed at least 8 m/sec.
3. Method for production of highly reactive calcium sorbents, obtained from calcium carbonate and/or fly-ashes, characterized in that the fly-ashes coming from combustion of coal fuels, especially in fluidized-bed and/or powdered fuel furnaces, where dry desulfurization is used, containing 4 up to 40% by weight of  $\text{CaO}$ , 25 up to 45% by weight of  $\text{SiO}_2$ , 3 up to 37% by weight of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , are mechanically de-agglomerated and activated through free particles collisions at the speed at least 8 m/sec.
4. Device for production of highly reactive calcium sorbents, characterized in that cylindrical part of container 1 has on top the cover 5, covered inside with dielectric material, and there is cylindrical process chamber 4 inside cylindrical part of container 1, fixed to supports 6 and the process chamber 4 has the cover 23, having shape of tapered cone and ring 24 at the base, at the same time process chamber 4 has in upper part the ring 19 with circumferential holes, the central hole 7 in the bottom and series of circumferential holes 22, and is also equipped with inlet pipe 8 connected to feeder 2, finished with the disc 9, the rotor 10, consisting of support disc 11 with radially fixed blades groups 12, equipped at ends with beaters 13, having shape of plates, at the same time inlet pipe 8 and rotor 10 are coaxial and support disc 11 is connected to the vertical shaft 14 in axle of container 1, being driven by motor 15 and driving the rotor 10, and in bottom of process chamber 4 and holes of ring 19 of process chamber 4 percussive rods 18 are fixed, at the defined distance to circumference cover 17, pressed from above by the ring 24 of cover 23, and that between inner wall of the container 1 and outside wall of process chamber 4, there are steel straps 21, located circumferentially and hanging down from supports 20





ENERGOMAR-NORD SP. Z O.O.  
Pelnomocnik

10/17/1971

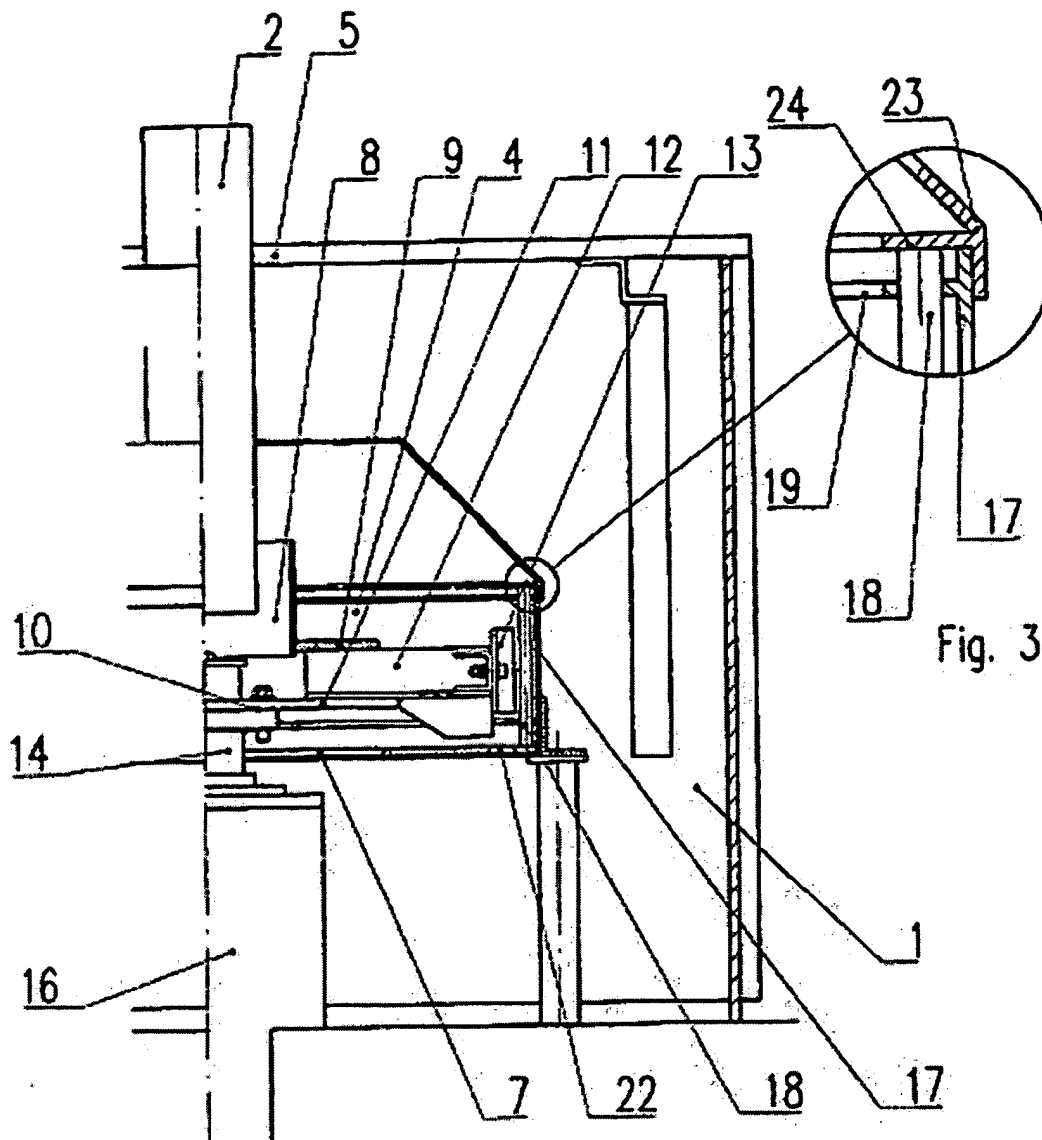


Fig. 2

DERGOMAR-KORD SP. Z O.O.  
Pethamocik

RZECZNIK PATENTOWY

2024.06.14

*Handwritten signature*

ORIGINAL PATENT INCOMPLETE OR BAD:

COUNTRY: PL DOC NUMBER: 345913 KIND: A

☒ MISSING FRONTPAGE  
☐ NO DRAWINGS  
☐ MISSING PAGE(S)  
☐ BAD ORIGINAL  
☐ DIVERSE  
-----

Sposób wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych i  
urządzenie do wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wap-  
niowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysoko-  
reaktywnych sorbentów wapniowych i urządzenie do wytwarza-  
nia wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych. Wysokoreaktywne  
sorbenty wapniowe są przeznaczone do oczyszczania ze zwią-  
zków siarki strumienia gorących gazów spalinowych, powstają-  
cych w trakcie spalania paliw węglowych, zwłaszcza w ko-  
tłach fluidalnych lub pyłowych stosujących suche odsiarczanie  
spalin.

Znane są zmodyfikowane sorbenty wapniowe, przeznaczone  
do oczyszczania gazów spalinowych, otrzymywane metodą mody-  
fikacji chemicznej. Znane są również urządzenia do otrzymy-  
wania sorbentów metodą modyfikacji chemicznej.

Z opisu zgłoszenia patentowego P-324664 znany jest  
sposób otrzymywania zmodyfikowanych sorbentów wapniowych do  
redukcji związków siarki i zespół urządzeń do otrzymywania  
zmodyfikowanych sorbentów wapniowych do redukcji związków  
siarki.

Sposób otrzymywania zmodyfikowanych sorbentów wapnio-  
wych do redukcji związków siarki polega na tym, że popioły

pochodzące ze spalania paliw węglowych, zwłaszcza lotne z kotłów fluidalnych i/lub pyłowych są poddawane intensywnemu mieszaniu z rozdrobnionymi związkami alkalicznymi w szczególności CaO najkorzystniej miękko palonym i/lub  $\text{Ca(OH)}_2$  i/lub  $\text{CaCO}_3$  w proporcjach dających całkowitą ilość CaO w mieszaninie nie przekraczającą 40 % wag. najkorzystniej 30 % wag, przy kontrolowanym dozowaniu wody w ilości 10 - 30 % wag. w stosunku do całkowitej masy mieszaniny, z wstępną hydratacją, rozdrobnieniem cząstek do wielkości 30  $\mu\text{m}$  najkorzystniej 20  $\mu\text{m}$ , homogenizacji z dezintegracją, aktywacją oraz tworzeniem się związków wapnia, krzemu, glinu i wody, a następnie przy dalszym mniej intensywnym mieszaniu w temperaturze nie wyższej niż 110 °C najkorzystniej 80 °C w czasie 1 godziny, korzystnie 20 - 30 minut, właściwym procesom hydratacji, reakcji związków wapnia, krzemu i glinu z tworzeniem się w szczególności związków  $\text{Ca(OH)}_2$  i ettryngitu  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  oraz pokrycia ziaren piopiołu ziarnami związków dodawanych i wytwarzanych w procesie.

Zespół urządzeń do otrzymywania zmodyfikowanych sorbentów wapniowych składa się ze zbiornika dozującego stale produkty spalania, zbiorników dozujących związki alkaliczne, z elementami aeracyjnymi oraz urządzeniami dozującymi, połączonych z reaktorem z cyrkulacyjną warstwą fluidalną, składającym się z pionowej kolumny w dolnej węższej części zamkniętej rusztem, z doprowadzeniem wody, gazu fluidyzacyjnego oraz wprowadzeniem z układu nawrotnego materiału sypkiego i z szerszej części górnej z wyprowadzeniem do urządzenia separującego, urządzeniem separującym oraz układem nawrotnym materiału sypkiego z urządzeniem syfonowym lub zestawem mieszalników wysokoobrotowego i wolnoobrotowego, a następnie zasobnikiem materiału sypkiego z wyprowadzeniem gotowego sorbentu.

Celem wynalazku jest uzyskanie taniego sorbentu wapniowego, gwarantującego wysoką, z punktu widzenia wymogów

ochrony środowiska, skuteczność odsiarczania spalin w kotłach fluidalnych i pyłowych stosujących suche odsiarczanie spalin oraz opracowanie urządzenia służącego do otrzymywania sorbentu wapniowego o takich właściwościach.

Cel ten został osiągnięty sposobem według wynalazku polegającym na modyfikacji sorbentów wapniowych poprzez ich aktywację mechaniczną w specjalnie skonstruowanym do tego celu urządzeniu aktywacyjnym.

Sposób wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych, otrzymywanych z rozdrobnionego węgla wapniowego i/lub z popiołów lotnych, charakteryzuje się tym, że rozdrobniony węgiel wapniowy o uziarnieniu poniżej  $150\ \mu\text{m}$ , korzystnie do  $30\ \mu\text{m}$  i o zawartości co najmniej 92 % wag. czystego  $\text{CaCO}_3$  poddaje się procesowi mechanicznej dezaglomeracji i aktywacji poprzez swobodne zderzenia cząstek przy prędkości nie mniejszej niż 8 m/sek.

Odmiana sposobu wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych, otrzymywanych z rozdrobnionego węgla wapniowego i/lub z popiołów lotnych, charakteryzuje się tym, że do rozdrobnionego węgla wapniowego o uziarnieniu poniżej  $150\ \mu\text{m}$ , korzystnie do  $30\ \mu\text{m}$  i o zawartości co najmniej 92 % wag. czystego  $\text{CaCO}_3$  dodaje się popioły lotne pochodzące ze spalania paliw węglowych zwłaszcza w kotłach fluidalnych i pyłowych stosujących suche odsiarczanie spalin, zawierające w swym składzie chemicznym od 4 do 40 % wag.  $\text{CaO}$ , od 25 do 45 % wag.  $\text{SiO}_2$ , od 3 do 37 % wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , przy czym zawartość węgla wapniowego w mieszaninie z popiołami lotnymi wynosi 20 - 60 % wag., korzystnie w granicach 40 % wag., i tak otrzymaną mieszaninę węgla wapniowego i popiołów lotnych poddaje się procesowi mechanicznej dezaglomeracji i aktywacji poprzez swobodne zderzenia cząstek przy prędkości nie mniejszej niż 8 m/sek.

Kolejna odmiana sposobu wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych, otrzymywanych z rozdrobnionego węgla-

nu wapniowego i/lub z popiołów lotnych, charakteryzuje się tym, że popioły lotne pochodzące ze spalania paliw węglowych zwłaszcza w kotłach fluidalnych i pyłowych stosujących suche odsiarczanie spalin, zawierające w swym składzie chemicznym od 4 do 40 % wag.  $\text{CaO}$ , od 25 do 45 % wag.  $\text{SiO}_2$ , od 3 do 37 % wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , poddaje się procesowi mechanicznej dezaglomeracji i aktywacji poprzez swobodne zderzenia cząstek przy prędkości nie mniejszej niż 8 m/sek.

Dzięki sposobowi według wynalazku nastąpi zagospodarowanie dużych ilości ultradrobego węgla wapniowego (poniżej 150  $\mu\text{m}$ ). Ponadto możliwość mieszania w sposobie według wynalazku ultradrobego węgla wapniowego z popiołami lotnymi i poddawanie aktywacji mechanicznej tak powstałej mieszaniny, a także aktywacja mechaniczna samych popiołów lotnych, daje perspektywy utylizacji i ujednorodnienia składu popiołów lotnych, co ma bardzo duże znaczenie przy ich przemysłowym wykorzystaniu oraz przyczynia się do ochrony środowiska.

Węgiel wapniowy i/lub popioły lotne są poddawane, w sposobie według wynalazku, procesowi mechanicznej aktywacji, w wyniku której następuje zwiększenie powierzchni właściwej materiału poddawanego aktywacji. Oprócz zwiększania powierzchni właściwej, proces aktywacji mechanicznej powoduje również oczyszczanie powierzchni z zaadsorbowanych na powierzchni zanieczyszczeń, zatem uwalnia już istniejącą powierzchnię, czyniąc ją zdolną do reakcji ze związkami, które mogą być do niej celowo doprowadzone. Umożliwia to skuteczniejsze wykorzystywanie powierzchni sorbentu.

Podczas aktywacji mechanicznej mogą występować w ziarnach lokalne niejednorodności stanu naprężeń, wywołane przykładowo niejednorodnością kształtu i rozmiaru poddawanego aktywacji mechanicznej materiału. Powodować to może powstawanie nowych mikropeknięć, odkształcenia zwane dyslokacjami, różnego rodzaju defekty sieciowe kryształów, a także może potęgować rozwijanie się powierzchni pęknięć już istniejących, co w efekcie przyczynia się do potęgowania procesu rozdrabniania.

Niejednorodności kształtu i rozmiaru poddawanego aktywacji mechanicznej materiału mogą się także przyczyniać do powstawania lokalnych niejednorodności stanu naprężeń. Duże znaczenie w mechanizmie mechanicznej aktywacji ma występowanie w mielonych materiałach defektów strukturalnych, a także różnego rodzaju domieszek i zanieczyszczeń, które przyczyniają się do uaktywnienia procesu rozdrabniania.

Wprowadzenie do węgla wapniowego popiołów lotnych i aktywowanie tak powstałej mieszaniny, powoduje zintensyfikowanie oczyszczania powierzchni już istniejących i tworzenie nowych wskutek ścierania. Popioły lotne zawierają bowiem w swym składzie związki krzemionki, które charakteryzują się wysokim wskaźnikiem twardości, wynoszącym dla  $\text{SiO}_2$   $k = 7$ . Krzemionka spełnia więc, w procesie aktywacji mechanicznej, rolę dodatkowego mielnika.

Podczas procesu aktywacji mechanicznej mieszaniny węgla wapniowego z popiołami lotnymi, cząsteczki drobnoziarnistego węgla wapniowego mogą się osadzać na ziarnach popiołów lotnych, co przeciwdziała tworzeniu się aglomeratów oraz mogą także tworzyć związki wapniowo krzemianowe o zdecydowanie wyższej reaktywności.

Urządzenie do wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że część walcowa zbiornika jest zakończona u góry pokrywą, która jest pokryta od wewnątrz materiałem dielektrycznym. W części walcowej zbiornika jest umiejscowiona komora robocza, która jest osadzona na wspornikach i ma kształt walca. Na komorę roboczą jest nałożona osłona, która ma kształt otwartego od góry ściętego stożka i jest zaopatrzona od wewnątrz, na obwodzie podstawy w pierścień. Osłona komory roboczej jest zdejmowalna. Komora robocza jest wyposażona w części górnej w pierścień z rozmieszczonymi na jego obwodzie otworami, a u dołu posiada dno. Dno komory roboczej jest zaopatrzone w otwór centralny i szereg otworów obwodowych. Komora robocza jest wyposażona również w połączony z podajnikiem króciec wlotowy



zakończony u dołu tarczą oraz w wirnik. Króciec wlotowy i wirnik są umiejscowione współosiowo. Wirnik składa się z tarczy nośnej, do której są przymocowane promieniowo zespoły łopatek. Łopatki są wyposażone na końcach w bijaki mające kształt płyt. Tarcza nośna jest połączona z wałem osadzonym obrotowo na osi pionowej zbiornika przenoszącym napęd z silnika na wirnik. Poniżej komory roboczej wał jest zabezpieczony osłoną przed cząsteczkami węgla wapniowego i/lub popiołów lotnych wychodzących z komory roboczej. W dnie komory roboczej oraz w otworach pierścienia komory roboczej są zamocowane pręty udarowe. Pręty udarowe są umiejscowione w ustalonej odległości od obwodniowej płyty osłonowej oraz są dociśnięte od góry pierścieniem osłony. Pomiędzy wewnętrzną ścianą zbiornika a zewnętrzną ścianą komory roboczej znajdują się, rozmieszczone na całym obwodzie zwisające swobodnie na wspornikach taśmy stalowe.

Aktywacja mechaniczna zachodząca w urządzeniu według wynalazku jest procesem fizycznym nie wymagającym stosowania odczynników chemicznych. Do procesu przygotowania sorbentu wapniowego metodą aktywacji mechanicznej nie wprowadza się związków chemicznych wymagających uciążliwych i kosztownych badań co do ich długoterminowego wpływu na sorbent, co jest niewątpliwie zaletą technologii według wynalazku.

Wirnik urządzenia według wynalazku nadając niezbędną energię gęstemu aerozolowi aktywowanych cząstek drogą swobodnych zderzeń, powoduje tworzenie się defektów struktury krystalicznej w wielowarstwowej powłoce sorbentów, deaglomerację dużych cząstek sorbentów, a także sferoidyzację cząstek popiołu. W efekcie aktywacji na powierzchni zdefektowanych cząstek pojawiają się ładunki elektrostatyczne, powodujące separację materiału aktywnego od materiału surowego, a przez to wysoką efektywność procesu aktywacji oraz wysoką jakość aktywowanego materiału.

Urządzenie według wynalazku ma dużą wydajność i sprawność oraz pracuje niezawodnie. Niezawodnie odbywa się usuwanie zaktywizowanych cząstek sorbentu wapniowego z komory roboczej dzięki temu, że jest ona otwarta u góry, a u dołu posiada otwory w dnie. Pręty udarowe oraz łopatkki z bijakami nie zużywają się dzięki temu, że są wykonane z materiałów odpornych na ścieranie. Dielektryczna powłoka wewnętrznej części pokrywy zbiornika znajdująca się nad komorą roboczą umożliwia osiadanie na niej cząstek sorbentu wapniowego z nadmiernym ładunkiem elektrostatycznym i ponowne ich wpadanie do komory roboczej. Łopatkki wirnika umożliwiają prawidłowy transport podawanego do komory roboczej węglanu wapniowego i/lub popiołów lotnych oraz eliminują możliwość wyrzucenia znajdującego się w komorze roboczej wsadu przez otwór w dnie, przed procesem dezaglomeracji i aktywacji sorbentu wapniowego.

Urządzenie według wynalazku pozwala uzyskać tanie, wysokosprawne sorbenty wapniowe gwarantujące wysoką, z punktu widzenia ochrony środowiska, skuteczność odsiarczania spalin powstających w wyniku spalania paliw węglowych zwłaszcza w kotłach fluidalnych i pyłowych stosujących suche odsiarczanie spalin.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie w częściowym przekroju podłużnym, fig. 2 - półprzekrój komory roboczej, fig. 3 - powiększony szczegół mocowania prętów udarowych w górnej części komory roboczej.

Urządzenie do wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych według wynalazku składa się ze zbiornika 1 wyposażonego w podajnik 2, część wylotową 3 oraz w komorę roboczą 4. Zbiornik 1 jest zakończony u góry pokrywą 5. W części walcowej zbiornika 1 znajduje się osadzona na wspornikach 6 komora robocza 4. Na komorę roboczą 4 jest nałożona zdejmowalna osłona 23, która ma kształt otwartego od góry ściętego stożka i jest zaopatrzona od wewnątrz, na obwodzie podstawy w

pierścień 24. Komora robocza 4 jest wyposażona w części górnej w pierścień 19, z rozmieszczonymi na jego obwodzie otworami a u dołu ma dno zaopatrzone w otwór centralny 7 i szereg otworów obwodowych 22. Komora robocza 4 jest wyposażona współosiowo w króciec wlotowy 8 zakończony u dołu tarczą 9 i w wirnik 10. Wirnik 10 składa się z tarczy nośnej 11, do której są przymocowane promieniowo zespoły łopatek 12. Łopatki 12 są wyposażone na końcach w bijaki 13. Tarcza nośna 11 jest połączona z wałem 14 osadzonym obrotowo na osi pionowej zbiornika 1 przenoszącym napęd z silnika 15 na wirnik 10. Poniżej komory roboczej 4 wał 14 jest zabezpieczony osłoną 16 przed cząsteczkami węgla wapniowego i/lub popiołów lotnych wychodzących z komory roboczej 4. W dnie komory roboczej 4 oraz w otworach pierścienia 19 komory roboczej 4 są zamocowane pręty udarowe 18. Pręty udarowe 18 są umiejscowione w ustalonej odległości od obwodniowej płyty osłonowej 17 oraz są dociśnięte od góry pierścieniem 24 osłony 23. Pomędzy wewnętrzną ścianą zbiornika 1 a zewnętrzną ścianą komory roboczej 4 znajdują się, rozmieszczone na całym obwodzie zwisające swobodnie na wspornikach 20 taśmy stalowe 21.

Wsad w postaci węgla wapniowego i/lub popiołów lotnych pochodzących ze spalania paliw węglowych zwłaszcza w kotłach fluidalnych i pyłowych stosujących suche odsiarczanie spalin wprowadza się podajnikiem 2 przez króciec wlotowy 8 na obracający się z określoną prędkością wirnik 10. Cząstki wsadu zostają przetransportowane za pośrednictwem łopatek 12 z bijakami 13 w kierunku prętów udarowych 18, zderzając się z nimi z prędkością nie mniejszą niż 8 m/sek. W wyniku tych zderzeń cząstki wsadu rozpadają się, a ich powierzchnie ulegają zdefektowaniu, dzięki czemu pojawia się na nich nadmierny ładunek elektrostatyczny. Na skutek odpychania się jednorodnie naładowanych cząstek wsadu przemieszczają się one w różne strony opuszczając komorę roboczą 4. Drobne frakcje zdezaglomerowanych cząstek wsadu wędrują do góry osiadając na powierzchni walcowej zbiornika 1 oraz na taśmach stalowych

21, gdzie wytracają nadmiarowy ładunek elektrostatyczny i osuwają się w dół do części stożkowej zbiornika 1. Grubsze frakcje zdezaglomerowanych cząstek wsadu spadają do części stożkowej zbiornika 1 przez otwory obwodowe 22 w dnie komory roboczej 4. Zgromadzony w części stożkowej zbiornika 1 aktywny sorbent wapniowy wykazuje właściwości sorpcyjne wykorzystywane przy oczyszczaniu z tlenków siarki spalin gazowych pochodzących ze spalania paliw węglowych w kotłach fluidalnych i pyłowych stosujących suche odsiarczanie spalin.

Poniżej podane zostały przykłady sorbentów wapniowych otrzymanych sposobem według wynalazku. Stopień reaktywności tych sorbentów ustalono na podstawie wskaźnika reaktywności RI.

#### Przykład 1.

Drobnoziarnisty węgiel wapniowy pochodzący z przemysłowni Elektrowni Turów, zawierający w swym składzie chemicznym 95,6 % wag.  $\text{CaCO}_3$  oraz posiadający cząstki o uziarnieniu poniżej 150  $\mu\text{m}$  wprowadzono do urządzenia według wynalazku, w którym został poddany procesowi mechanicznej dezaglomeracji i aktywacji poprzez swobodne zderzenia cząstek węglanu wapnia przy prędkości 8 m/sek.

W wyniku mechanicznej aktywacji otrzymano opisanym wyżej sposobem i w urządzeniu według wynalazku sorbent wapniowy, którego wskaźnik reaktywności wynosi  $\text{RI} = 2,21$  i mieści się w klasie sorbentów znakomitych ( $\text{RI} < 2,5$ ).

#### Przykład 2.

Skład popiołu z kotła z paleniskiem fluidalnym:

$\text{SiO}_2$	39 % wag.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21 % wag.
$\text{CaO}$	15 % wag.
inne związki chemiczne	25 % wag.

Do popiołu lotnego o podanym wyżej składzie dodano 40 % wag. węglanu wapniowego pochodzącego z przemysłowni Elektrow-

ni Turów, zawierającego w swym składzie chemicznym 95,6 % wag.  $\text{CaCO}_3$  oraz posiadającego cząstki o uziarnieniu poniżej 150  $\mu\text{m}$  i mieszaninę tych składników wprowadzono do urządzenia według wynalazku, w którym została poddana procesowi mechanicznej dezaglomeracji i aktywacji poprzez swobodne zderzenia cząstek węglanu wapniowego i popiołu lotnego przy prędkości 8 m/sek.

W wyniku mechanicznej aktywacji otrzymano opisanym wyżej sposobem i w urządzeniu według wynalazku sorbent wapniowy, którego wskaźnik reaktywności wynosi  $\text{RI} = 1,86$  i mieści się w klasie sorbentów znakomitych ( $\text{RI} < 2,5$ ).

Dzięki sposobowi i urządzeniu do wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych metodą aktywacji mechanicznej drobnoziarnistego węglanu wapniowego, mieszanek popioło - węglanowo-wapniowych, a także popiołów lotnych, uzyskuje się tanie sorbenty wapniowe, które są produktami o wysokich wskaźnikach reaktywności  $\text{RI}$ , lokujących je w klasie sorbentów znakomitych, charakteryzujących się wskaźnikiem reaktywności  $\text{RI}$  poniżej 2,5. Najlepsze wskaźniki reaktywności wykazują sorbenty wapniowe utworzone z mieszaniny popiołów lotnych z węglanem wapniowym. Wskaźniki reaktywności tych sorbentów, w zależności od udziału węglanu wapniowego mają wartość wskaźnika reaktywności  $\text{RI}$  poniżej 2,0. Optymalne wyniki daje zwłaszcza sorbent wapniowy z udziałem 40 % wag. węglanu wapniowego w mieszaninie popioły lotne - węglan wapniowy. Wskaźnik reaktywności tego sorbentu wapniowego wynosi  $\text{RI} = 1,86$ .

ENERGOMAR-NORD Sp. z o.o.

Pełnomocnik

RZECZNIK PATENTOWY

mgr inż.



## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych, otrzymywanych z rozdrobnionego węgla wapniowego i/lub z popiołów lotnych, znamienny tym, że rozdrobniony węgiel wapniowy o uziarnieniu poniżej  $150\ \mu\text{m}$ , korzystnie do  $30\ \mu\text{m}$  i o zawartości co najmniej 92 % wag. czystego  $\text{CaCO}_3$ , poddaje się procesowi mechanicznej dezaglomeracji i aktywacji poprzez swobodne zderzenia cząstek przy prędkości nie mniejszej niż 8 m/sek.

2. Sposób wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych, otrzymywanych z rozdrobnionego węgla wapniowego i/lub z popiołów lotnych, znamienny tym, że do rozdrobnionego węgla wapniowego o uziarnieniu poniżej  $150\ \mu\text{m}$ , korzystnie do  $30\ \mu\text{m}$  i o zawartości co najmniej 92 % wag. czystego  $\text{CaCO}_3$  dodaje się popioły lotne pochodzące ze spalania paliw węglowych zwłaszcza w kotłach fluidalnych i/lub pyłowych stosujących suche odsiarczanie spalin, zawierające w swym składzie chemicznym od 4 do 40 % wag.  $\text{CaO}$ , od 25 do 45 % wag.  $\text{SiO}_2$ , od 3 do 37 % wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , przy czym zawartość węgla wapniowego w mieszaninie z popiołami lotnymi wynosi 20 - 60 % wag., korzystnie w granicach 40 % wag., i tak o-

poddaje się procesowi mechanicznej dezaglomeracji i aktywacji poprzez swobodne zderzenia cząstek przy prędkości nie mniejszej niż 8 m/sek.

3. Sposób wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych, otrzymywanych z rozdrobnionego węgla wapniowego i/lub z popiołów lotnych, znamieny tym, że popioły lotne pochodzące ze spalania paliw węglowych zwłaszcza w kotłach fluidalnych i/lub pyłowych stosujących suche odsiarczanie spalin, zawierające w swym składzie chemicznym od 4 do 40 % wag. CaO, od 25 do 45 % wag. SiO<sub>2</sub>, od 3 do 37 % wag. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poddaje się procesowi mechanicznej dezaglomeracji i aktywacji poprzez swobodne zderzenia cząstek przy prędkości nie mniejszej niż 8 m/sek.

4. Urządzenie do wytwarzania wysokoreaktywnych sorbentów wapniowych, znamienne tym, że część walcowa zbiornika (1) jest zakończona u góry pokrywą (5) pokrytą od wewnątrz materiałem dielektrycznym, natomiast w części walcowej zbiornika (1) jest umiejscowiona komora robocza (4) w kształcie walca, osadzona na wspornikach (6), a na komorę roboczą (4) jest nałożona osłona (23), która ma kształt otwartego od góry ściętego stożka i jest zaopatrzona od wewnątrz, na obwodzie podstawy w pierścien (24), przy czym komora robocza (4) jest wyposażona w części górnej w pierścien (19), z rozmieszczonymi na jego obwodzie otworami, a u dołu posiada dno zaopatrzone w otwór centralny (7) i szereg otworów obwodowych (22), a także jest wyposażona w połączony z podajnikiem (2) króciec wlotowy (8) zakończony u dołu tarczą (9) i w wirnik (10) składający się z tarczy nośnej (11) z przymocowanymi do niej promieniowo zespołami łopatek (12) wyposażonych na końcach w bijaki (13) mające kształt płyt, przy czym króciec wlotowy (8) i wirnik (10) są umiejscowione współosiowo, a tarcza nośna (11) jest połączona z wałem (14) osadzonym obrotowo na osi pionowej zbiornika (1), przenoszącym napęd z silnika (15) na wirnik (10), zaś w dnie komory roboczej (4) oraz w otworach pierścienia (19) komory roboczej (4) są zamocowane pręty





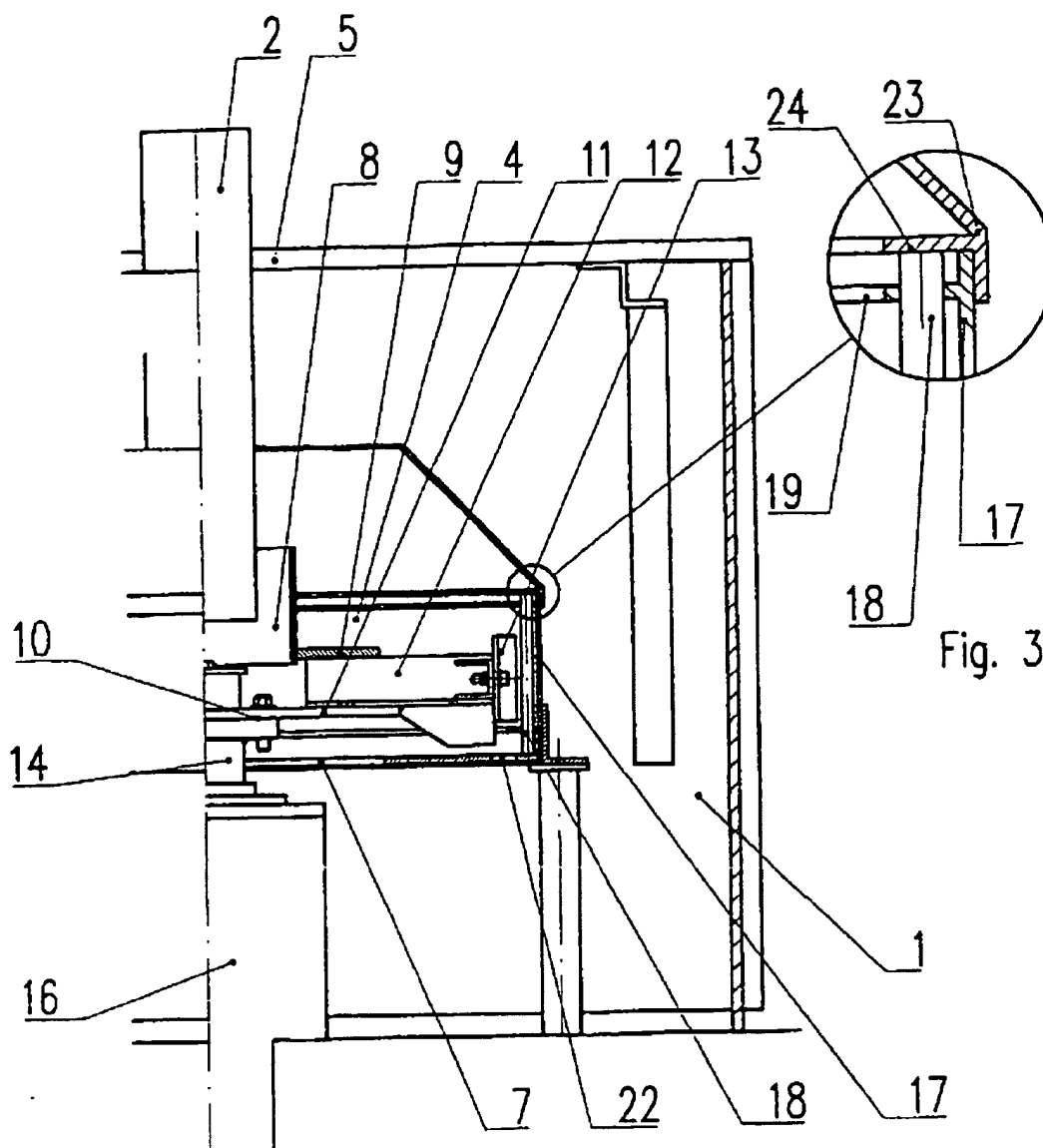


Fig. 2

Fig. 3

ENERCOMAR-KORD SP. Z O.O.  
Petrochemik

RZECZNIK PATENTOWY

mgr inż. Andrzej Kowalski